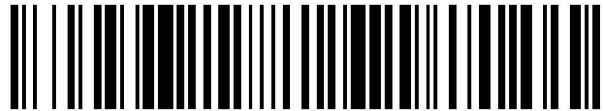


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 016**

21 Número de solicitud: 201731077

51 Int. Cl.:

B01J 21/16 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C01B 33/38 (2006.01)
B28B 3/00 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

06.09.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.03.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
 CIENTÍFICAS (25.0%)
 C/ Serrano, 117
 28006 Madrid ES;
 UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
 (25.0%) y
 AIJU ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LA
 INDUSTRIA DEL JUGUETE, CONEXAS Y AFINES
 (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHICA LARA, Antonio;
 DA COSTA SERRA, Javier Francisco;
 BENEITO RUIZ, Ruben y
 CARRATALÁ ABRIL, Juan**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento de fabricación de catalizadores monolíticos y uso de los mismos**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de catalizadores monolíticos y uso de los mismos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación o conformado de catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares (HDL) y sepiolita para su empleo en la producción de hidrógeno mediante el reformado de etanol con vapor de agua. El procedimiento de conformado comprende: síntesis de los catalizadores basados en HDL y sepiolita en estado pulverulento; preparación de una mezcla homogénea de los catalizadores pulverulentos y un aglomerante; conformación de dicha mezcla por aplicación simultánea de calor y presión para obtener una pieza o "cuerpo verde"; tratamiento de pirólisis de dicho cuerpo verde hasta obtener un cuerpo marrón, y calcinación de dicho cuerpo marrón para obtener el monolito catalítico. La invención también se refiere a los monolitos preparados por este proceso y su uso en la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua.

ES 2 703 016 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de catalizadores monolíticos y uso de los mismos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación (síntesis y conformado) de catalizadores monolíticos basados en hidróxidos dobles laminares (HDL) y sepiolita para su empleo en la producción de hidrógeno mediante el reformado de etanol con vapor de agua. La presente invención está dirigida, por tanto, al sector de preparación de catalizadores y al sector energético.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los reactores químicos más comúnmente utilizados en la producción de hidrógeno por reformado catalítico son los reactores de lecho fijo. No obstante, su uso presenta ciertos inconvenientes. Uno de estos inconvenientes es que no es posible minimizar
15 simultáneamente la caída de presión y las limitaciones difusionales en los poros del catalizador debido a que estos fenómenos dependen del tamaño de partícula del catalizador de manera opuesta. Dicho de otra forma, en el caso de la caída de presión se necesitan tamaños de partícula grandes, mientras que para evitar las limitaciones difusionales en los poros del catalizador los tamaños de partícula han de ser
20 pequeños. Otro inconveniente de los reactores de lecho fijo es la mala distribución del flujo que suelen presentar.

En la literatura se ha propuesto el uso de catalizadores estructurados para resolver estos inconvenientes. En estos casos es habitual que el catalizador se encuentre
25 formando una pequeña película que recubre las paredes o canales de diferentes tipos de monolitos, permitiendo el flujo elevado de reactivos a la vez que se producen pequeñas caídas de presión.

En los catalizadores estructurados, la fase activa puede encontrarse dispersa dentro
30 de la propia estructura que forma el monolito o bien puede estar recubriéndola. En este último caso, el catalizador se deposita formando una fina capa sobre las paredes de la estructura monolítica previamente fabricada. Teniendo en cuenta la naturaleza y forma final, los catalizadores estructurados se pueden clasificar en catalizadores de malla metálica, catalizadores con formas geométricas simples (discos, cilindros,
35 "pellets", etc.), espumas y monolitos de canales longitudinales paralelos,

correspondiendo con los denominados "honeycomb" (panal de abeja).

En cuanto a los monolitos "honeycomb" existen 2 parámetros que los caracterizan: i) la densidad de celda (cpsi) que suele expresarse en celdas por pulgada cuadrada y ii) el espesor de la pared. En el caso de los monolitos cerámicos el valor de la densidad de celda oscila entre 50 y 400 cpsi, mientras que el valor del espesor de pared se encuentra entre 1-0,1 mm. En el caso de monolitos metálicos, se llegan a alcanzar valores de 1600 cpsi para la densidad de celda y entre 100 y 20 μm de espesor de pared.

La utilización de catalizadores conformados en forma de monolitos en el reformado de etanol presenta importantes ventajas, ya que mejoran el transporte de masas e intercambio de calor, provocan bajas caídas de presión, evitan el bloqueo del reactor y permiten un control más preciso de las condiciones de reacción, lo que lleva a importantes mejoras en el rendimiento a hidrógeno. Además, permiten un fácil escalado del proceso y una distribución homogénea del flujo. En la literatura científica se pueden encontrar diversos estudios relacionados con el empleo de monolitos en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Uno de estos estudios menciona el empleo de monolitos "honeycomb" basados en Co/ZnO con Mn, (A. Casanovas *et al. Chemical Engineering Journal*, 154 (2009) 267-273). En otro estudio, los "honeycomb" incluyen CeO₂ en su composición junto a metales nobles como Rh y Pd (E. López, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4418-4428). En otro trabajo (J. Llorca *et al. Catalysis Today*, 138 (2008) 187-192), presentan como la ruta de preparación de los monolitos, donde la fase activa es una mezcla de óxidos de zinc y cobalto, tiene una fuerte influencia tanto en la homogeneidad y estabilidad de los recubrimientos del catalizador en la estructura, así como en el rendimiento de hidrógeno en la reacción de reformado de etanol. Concretamente la preparación convencional por recubrimiento por inmersión de los monolitos da como resultado revestimientos catalíticos poco homogéneos y con mala adherencia, necesitando de métodos no convencionales de recubrimiento. Por lo tanto, la homogeneidad y estabilidad de los recubrimientos es primordial para conseguir monolitos catalíticos estables en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Los resultados que se consideran óptimos en la reacción de reformado de etanol consisten en elevadas conversiones de etanol, altos rendimientos a H₂ y bajas selectividades de CO y CH₄.

35

En la actualidad existen diferentes técnicas que permiten dar forma (o conformar) materiales que se encuentran en estado pulverulento sea cual sea su naturaleza de partida (cerámicas, arcillas, polímeros, etc.), entre ellos, los catalizadores desarrollados en laboratorio para obtener los denominados "monolitos". Entre las técnicas de conformado de materiales pulverulentos destacan la termocompresión, la extrusión y las técnicas de fabricación aditiva. Dependiendo de la técnica empleada, se podrán obtener monolitos con formas geométricas de diferente complejidad y con distintos diseños. La termocompresión permite aglomerar los materiales, previa adición de un aglomerante y por la aplicación simultánea de presión y temperatura, en discos o cilindros. La termocompresión se caracteriza por ser un método muy simple y por la sencillez geométrica de los monolitos que se fabrican. La extrusión permite conformar los materiales en filamentos o "pellets" y en monolitos "honeycomb" previa preparación de pastas extruibles con unas propiedades reológicas muy concretas por medio de la incorporación de diversos aditivos (aglomerantes, lubricantes, plastificantes, defloculantes, etc.). Si bien la extrusión es más versátil y permite conformar monolitos con formas más complejas que la termocompresión, la formulación de las pastas necesarias para el conformado no es nada trivial. Las denominadas técnicas de fabricación aditiva, entre las cuales está el Sinterizado Láser Selectivo (SLS), permiten obtener en poco tiempo y sin la intervención humana, piezas de gran complejidad geométrica a partir de modelos previamente diseñados con un software informático. La técnica SLS es muy utilizada en el desarrollo de preformas tanto en el campo cerámico como con metales y ha mostrado resultados muy prometedores en la preparación de monolitos cerámicos (ES2427715). El Sinterizado Láser Selectivo es una técnica en la cual, un haz láser de CO₂ de precisión micrométrica se encarga, bajo las órdenes dadas por un software, de fundir o sinterizar de forma controlada el material, plano a plano, dibujando la forma geométrica de la preforma previamente diseñada. La técnica de Sinterización Láser Selectiva tiene dos variantes: Directa e Indirecta.

En el Sinterizado Láser Selectivo Directo el material que se sinteriza es el propio material base de partida, el cual debe tener un punto de fusión relativamente bajo que dependerá de la naturaleza del material (material polimérico, metal).

En el Sinterizado Láser Selectivo Indirecto, de ahora en adelante, "SLS Indirecto", la sinterización del material base de partida se lleva a cabo mediante la adición de agentes de sinterizado. Estos agentes de sinterizado suelen ser materiales poliméricos

con un punto de fusión relativamente bajo de manera que cuando éstos funden sirven de elemento de unión del material base de partida. En el SLS Indirecto, la elección del agente de sinterizado es crítica en el éxito del conformado. Con cualquiera de las 3 técnicas mencionadas anteriormente (termocompresión, extrusión, SLS) se consigue
5 que el catalizador sea parte estructural del monolito, evitando los problemas mencionados anteriormente con el método convencional de recubrimiento por inmersión a la hora de preparar los monolitos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

La presente invención proporciona un procedimiento sencillo, rápido y económico para la preparación de sistemas monolíticos basados en catalizadores de hidróxidos dobles laminares (HDL) y sepiolita utilizando la técnica de termocompresión para su empleo, principalmente, en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.

15

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores monolíticos basados en hidróxidos dobles laminares (HDL) o en sepiolita (natural), ambos compuestos laminares, mediante la técnica de termocompresión. Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son estructuras
20 sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares. El proceso de conformado de estos catalizadores (HDLs y sepiolita), según la presente invención, se caracteriza por ser respetuoso con la naturaleza de los catalizadores de partida y no requiere la incorporación de aditivos y disolventes para su procesado, con el correspondiente
25 ahorro en costes y reducción de riesgos para la salud de los trabajadores. Los catalizadores conformados obtenidos según el procedimiento de la invención presentan una resistencia mecánica elevada y alta densidad, lo cual es especialmente ventajoso en la formación de lechos empaquetados.

30

Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de catalizadores monolíticos que se caracteriza por comprender las siguientes etapas:

- i) preparación de una mezcla homogénea de un catalizador con estructura laminar seleccionado de entre un hidróxido doble laminar y sepiolita en

estado pulverulento, y un aglomerante, donde el aglomerante es una resina fenólica o celulósica,

- 5
- ii) compactación de la mezcla obtenida en la etapa i) por aplicación simultánea de presión igual o superior a 800 Kg/cm^2 y temperatura entre 80 y 200°C hasta conformar una pieza denominada "cuerpo verde" (pieza conformada),
- 10
- iii) tratamiento de pirólisis de dicho cuerpo verde (pieza conformada en la etapa ii)) en una atmósfera inerte, a una temperatura entre 400 y 1000°C y un tiempo entre 1 y 6 horas. De esta manera se obtiene una pieza pirolizada, denominada "cuerpo marrón", el cual contiene un residuo de carbón procedente de la pirólisis del aglomerante,
- 15
- iv) calcinación del "cuerpo marrón" (pieza pirolizada en la etapa iii)) mediante un tratamiento térmico en una atmósfera reactiva que comprende O_2 para eliminar el residuo de carbón, subproducto de la pirólisis, a una temperatura comprendida entre 450 - 1500°C y tiempos preferiblemente entre 1 y 6 horas.

Los hidróxidos dobles laminares en estado pulverulento incluyen un catión divalente (M^{2+}) y aluminio (Al^{3+}) con relaciones $\text{M}^{2+}/(\text{Al}^{3+}+\text{M}^{2+})$ comprendidas entre $0,20$ y $0,33$, donde el catión divalente sería Mg^{2+} , Ca^{2+} o Zn^{2+} . Además, los HDL de esta invención pueden comprender otros elementos como los que se mencionan a continuación:

- 25
- uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos VIII B, IB, VIB y Nb, Ti, Zr, Mn, Re, Ga y Sn en porcentajes en peso comprendidos entre el $0,5\%$ y 30% con respecto al peso total del catalizador sintetizado en estado pulverulento y además puede comprender
 - uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos IA, IIA y Ce y La en porcentajes en peso comprendidos entre el $0,1\%$ y 10% con respecto al peso total del catalizador sintetizado en estado pulverulento.

30 Los catalizadores basados en sepiolita en estado pulverulento pueden comprender, además de sepiolita (sepiolita natural):

- uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos VIII B, IB, VIB y Nb, Ti, Zr, Mn, Re, Ga y Sn en porcentajes en peso comprendidos entre el $0,5\%$ y 30% , y además puede comprender

- uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos IA, IIA y Ce y La en porcentajes en peso comprendidos entre el 0,1% y 10%.

En una realización preferida, previamente a la etapa i) de preparación de la mezcla homogénea, se lleva a cabo la síntesis de los catalizadores basados en HDL en estado pulverulento mediante la precipitación de sus sales metálicas correspondientes.

Para ello se preparan dos disoluciones acuosas, una ácida y otra básica, como se describe a continuación:

10 Disolución ácida: Formada por la cantidad necesaria del catión metálico M^{2+} y de Al^{3+} , de manera que la relación $M^{2+}/(Al^{3+}+M^{2+})$ esté comprendida entre 0,20 y 0,33.

Disolución básica: Formada por la cantidad necesaria de $NaNO_3$ y $NaOH$ o $NaCO_3$ y $NaOH$ para lograr la precipitación de los metales M^{2+} y Al^{3+} .

15 Ambas disoluciones se mezclan a temperatura ambiente bajo agitación constante para formar un gel. Preferiblemente se añaden mediante una bomba de perfusión, a una velocidad entre 0,5 y 10 ml/min, más preferiblemente entre 1 y 2 ml/min. El gel formado durante la coprecipitación debe tener un valor de pH comprendido 5,5 y 7,5, preferiblemente entre 6 y 6,5.

20

El gel obtenido, preferiblemente depositado en una botella de polipropileno, se mantiene a temperaturas entre 40 y 75°C, preferiblemente durante un tiempo de 10 a 20 horas. Después, el gel se filtra, se lava y se seca a una temperatura entre 50 y 100°C, preferiblemente durante un tiempo de 12 a 24 horas. Finalmente, se calcina entre 350 y 750°C, preferiblemente durante un tiempo de 2 a 5 horas obteniendo así un material pulverulento basado en un HDL.

Opcionalmente, al catalizador basado en HDL obtenido se añade uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos VIII B, IB, VIB y Nb, Ti, Zr, Mn, Re, Ga y Sn en porcentajes en peso comprendidos entre el 0,5% y 30%. La incorporación de esta primera serie de elementos se puede llevar a cabo por impregnación húmeda, impregnación húmeda a volumen de poro, impregnación húmeda en rotavapor o precipitación utilizando como precursores sus correspondientes cloruros, acetatos, nitratos, carbonatos o sulfatos. Tras la incorporación de estos elementos se lleva a cabo una calcinación a temperaturas comprendidas entre 350-800°C durante un

35

tiempo comprendido entre 2 y 6 horas. Posteriormente, opcionalmente, se incorpora uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos IA, IIA, Ce y La en porcentajes en peso comprendidos entre el 0,1% y 10%. La incorporación de esta segunda serie de elementos se puede llevar a cabo por impregnación húmeda, 5 impregnación húmeda a volumen de poro, impregnación húmeda en rotavapor o precipitación utilizando como precursores sus correspondientes cloruros, acetatos, nitratos, carbonatos o sulfatos. Tras la incorporación de estos elementos se lleva a cabo una a temperaturas comprendidas entre 350-800°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 6 horas.

10

La introducción de ambas series de elementos al material basado en HDL también se puede llevar a cabo en su etapa de preparación, durante la precipitación, mediante la incorporación de las sales correspondientes de los elementos descritos en las dos series en la disolución ácida. Así se evita tener que realizar dos de las calcinaciones 15 anteriormente mencionadas. De esta forma se obtiene el catalizador pulverulento basado en HDL que posteriormente será conformado por el método de termocompresión.

20

En otra realización preferida, previamente a la etapa i) de preparación de la mezcla homogénea, se lleva a cabo la preparación del catalizador basado en sepiolita natural para lo que se parte de sepiolita natural a la que se incorpora uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos VIIIB, IB, VIB y Nb, Ti, Zr, Mn, Re, Ga y Sn en porcentajes en peso comprendidos entre el 0,5% y 30%. La incorporación de esta primera serie de elementos se puede llevar a cabo por precipitación, impregnación 25 húmeda, impregnación húmeda a volumen de poro, impregnación húmeda en rotavapor o precipitación utilizando como precursores sus correspondientes cloruros, acetatos, nitratos, carbonatos o sulfatos. Tras la incorporación se lleva a cabo una calcinación a temperaturas comprendidas entre 350-800°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 6 horas. Opcionalmente, al material resultante se le incorpora uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos IA, IIA y Ce y La en porcentajes en peso comprendidos entre el 0,1% y 10%. La incorporación de esta segunda serie de elementos se puede llevar a cabo por impregnación húmeda, impregnación húmeda a volumen de poro, impregnación húmeda en rotavapor o precipitación utilizando como precursores sus correspondientes cloruros, acetatos, 30 nitratos, carbonatos o sulfatos. Tras la incorporación se lleva a cabo una calcinación a

35

temperaturas comprendidas entre 350-800°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 6 horas. La incorporación de las dos series de elementos se pueden llevar a cabo de manera secuencial, como se ha descrito, o de manera simultánea, ahorrándose en este caso una de las etapas de calcinación. De esta forma se obtiene el catalizador
5 basado en sepiolita que posteriormente será conformado por el método de termocompresión.

En una realización preferida, la etapa i) comprende la mezcla de un catalizador basado en un hidróxido doble laminar con una resina celulósica.

10

En otra realización preferida, la etapa i) comprende la mezcla de un catalizador basado en un hidróxido doble laminar con una resina fenólica.

En otra realización preferida, la etapa i) comprende la mezcla de un catalizador
15 basado en sepiolita y con una resina fenólica.

En otra realización preferida, la etapa i) comprende la mezcla de un catalizador basado en sepiolita con una resina celulósica.

20 En una realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa i) se utiliza como aglomerante una resina fenólica. Preferiblemente, la resina fenólica tiene un punto de fusión inferior a 150°C y un contenido en volátiles inferior al 60 % en peso respecto de dicha resina, entendiéndose por "volátiles" los productos de descomposición gaseosos que se desprenden del material cuando éste se somete a
25 un calentamiento en atmósfera inerte hasta altas temperaturas (900°C). En una realización más preferida, la resina fenólica pertenece a la familia de las novolacas. Las "novolacas" son resinas de fenol formaldehído en las cuales hay un exceso molar de fenoles o grupos fenólicos y en presencia de un catalizador ácido sus cadenas poliméricas se entrecruzan formando una red tridimensional estable.

30

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa i) se utiliza como aglomerante una resina celulósica. Preferiblemente, la resina celulósica tiene un punto de fusión inferior a 160°C y un contenido en volátiles superior al 90%. En una realización más preferida, la resina celulósica es una resina alquil-hidroxiethylcelulósica.

35

En una realización preferida de la invención, la relación entre las cantidades de catalizador base de partida y de aglomerante para preparar la mezcla está comprendida entre 85/15 y 99/1 y más preferiblemente la relación es 95/5 o 98/2.

5 En una realización preferida, la presión aplicada en la etapa ii) es de al menos 1000 Kg/cm², preferiblemente entre 1000 y 5000 Kg/cm² y/o la temperatura está entre 100 y 165°C.

En otra realización preferida, la presión aplicada en la etapa ii) se realiza en una
10 prensa hidráulica de platos calientes.

En otra realización preferida, en la etapa ii), la mezcla se introduce en un molde de cavidad cilíndrica previamente a la aplicación de la presión a fin de obtener un “cuerpo verde” o pieza conformada con una forma de geometría cilíndrica o de disco.

15 En una realización preferida, la etapa iii) de pirolisis se lleva a cabo a temperaturas entre 600 y 900°C. Preferiblemente, la atmósfera inerte utilizada en la etapa iii) es de N₂, Argón, Helio o mezclas de los mismos; más preferiblemente, la atmósfera inerte es de N₂.

20 En una realización preferida, el tratamiento térmico de la etapa iv) se lleva a cabo a una temperatura entre 600 y 1000°C. Preferiblemente, la atmósfera reactiva utilizada en la etapa iv) se selecciona entre aire, oxígeno puro y mezclas de O₂ y un gas inerte (N₂, Argón, Helio, etc.); más preferiblemente la atmósfera reactiva es aire.

25 Mediante el procedimiento descrito anteriormente se obtiene el catalizador monolítico de HDL o sepiolita.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un catalizador monolítico obtenido
30 mediante el procedimiento definido en el primer aspecto de la presente invención. Se entiende como “catalizador monolítico” aquel en el que el catalizador ha sido incorporado durante la fabricación del propio monolito, y que presenta una estructura y geometría bien definida (discótica, cilíndrica, esférica, “panal de abeja”, etc.) y es mecánicamente estable, permitiendo ser manipulado sin que éste sufra ningún tipo de
35 deterioro.

- Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de los catalizadores monolíticos obtenidos mediante el procedimiento anteriormente descrito en procesos de producción de hidrógeno mediante el reformado (por ejemplo con vapor de agua, oxidación parcial, reformado autotérmico, y reformado en presencia de CO_2) de
- 5 alcoholes con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6 (alcoholes ($\text{C}_1\text{-C}_6$)) e hidrocarburos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 (hidrocarburos ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)).
- 10 Más preferiblemente, el tercer aspecto de la invención se refiere al uso de los materiales monolíticos obtenidos mediante el procedimiento anteriormente descrito como catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Esta reacción de reformado permite la obtención de hidrógeno.
- 15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y
- 20 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1: Gráfica que muestra la conversión de etanol, en función de la temperatura de

25 reacción, exhibida por los catalizadores basados en HDL en estado pulverulento y en forma de monolitos fabricados con resina celulósica en una reacción de reformado de etanol con vapor de agua.

FIG. 2: Gráfica que muestra la conversión de etanol, en función de la temperatura de

30 reacción, exhibida por los catalizadores basados en sepiolita en estado pulverulento y en forma de monolitos fabricados con resina celulósica en una reacción de reformado de etanol con vapor de agua.

FIG. 3: Gráfica que muestra la selectividad a distintos productos de reacción de los

35 catalizadores en estado pulverulento y de los monolitos catalíticos de HDL con resina

celulósica a distintas temperaturas en el reformado de etanol con vapor de agua.

5 **FIG. 4:** Gráfica que muestra la selectividad a distintos productos de reacción de los catalizadores en estado pulverulento y de los monolitos catalíticos de sepiolita con resina celulósica a distintas temperaturas en el reformado de etanol con vapor de agua.

10 **FIG. 5:** Gráfica que muestra la conversión de etanol de los catalizadores en estado pulverulento y de los monolitos catalíticos de HDL con resina fenólica a distintas temperaturas en el reformado de etanol con vapor de agua.

15 **FIG. 6:** Gráfica que muestra la conversión de etanol de los catalizadores en estado pulverulento y de los monolitos catalíticos de sepiolita con resina fenólica a distintas temperaturas en el reformado de etanol con vapor de agua.

20 **FIG. 7:** Gráfica que muestra la selectividad a distintos productos de los catalizadores en estado pulverulento y de los monolitos catalíticos de HDL con resina fenólica a distintas temperaturas en el reformado de etanol con vapor de agua.

25 **FIG. 8:** Gráfica que muestra la selectividad a distintos productos de los catalizadores en estado pulverulento y de los monolitos catalíticos de sepiolita con resina fenólica a distintas temperaturas en el reformado de etanol con vapor de agua.

EJEMPLOS

25 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Síntesis de catalizadores en estado pulverulento:

30 **Ejemplo 1:**

En este ejemplo se describe la preparación del catalizador basado en HDL para su posterior conformado y empleo en el reformado de etanol con vapor de agua.

35 La preparación del catalizador basado en HDL se lleva a cabo mediante la coprecipitación de sus sales metálicas correspondientes. Este método consiste en la

obtención de HDL a partir de dos disoluciones acuosas, una ácida y otra básica, preparadas de la siguiente manera:

5 Para preparar 20 g de catalizador, la disolución ácida debe estar formada por 39,33 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98 %), 13,36 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98 %), 6,23 g $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99 %), 19,73 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) y 171,36 g de agua milliQ.

10 En el caso de la disolución básica, debe estar formada por 28,33 g de $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich, 99 %), 15,33 g $NaOH$ (Sigma-Aldrich, 98 %) y 206,34 g de agua milliQ.

15 Ambas disoluciones se añaden gota a gota a temperatura ambiente mediante una bomba de perfusión (Cole-Parmer 60.061) a una velocidad de 1 ml/min bajo agitación constante. El gel formado durante la coprecipitación tiene un pH=6. Este gel se deposita en una botella de polipropileno y se mantiene en un horno a 60°C durante 18 horas. Después de este tiempo, el gel se filtra, se lava y se seca en un horno a 100°C durante una noche.

20 Finalmente, se calcina a 600°C en una mufla durante 3 horas obteniendo así los óxidos a partir de los hidróxidos dobles laminares. Con este procedimiento se obtiene el catalizador pulverulento nombrado como: HDL.

Ejemplo 2:

25 En este ejemplo describe la preparación del catalizador basado en sepiolita para su posterior conformado y empleo en el reformado de etanol con vapor de agua.

30 Para la preparación del catalizador basado en sepiolita, se ha utilizado la sepiolita natural (Pangel S9), proporcionada por la empresa TOLSA. En esta muestra se introdujo Co por el método de precipitación. Para ello se llevó a cabo la preparación de dos disoluciones, una con 14,82 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98 %) en un litro de agua milliQ y otra con 20 g de sepiolita en 180 g de agua milliQ. Ambas disoluciones se llevaron a pH=2 con la adición de ácido nítrico 60 %Scharlau, con el fin de alcanzar la completa disolución de los metales y la suspensión de la sepiolita. A continuación, manteniendo la disolución de la sepiolita en continua agitación, se añade
35 la disolución con el metal a una velocidad de 1 ml/min utilizando la bomba perfusora

(KdScientific). Después se añade una disolución 1 M de NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %) hasta alcanzar un pH de 11. Después se filtra y seca para obtener el catalizador en polvo. A continuación, se calcina a 600°C en una mufla durante 3 horas. Finalmente, se realizó una impregnación húmeda a volumen de poro para incorporar un 10 % en peso de La en el catalizador, mediante 6,23 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %) disueltos en 3 mL de agua milliQ, posteriormente se seca en una estufa de 100°C y se vuelve a calcinar en mufla a 600°C obteniendo el catalizador que se ha etiquetado como Sep.

10 **Fabricación de monolitos:**

Ejemplo 3:

En este ejemplo describe la fabricación de sistemas monolíticos basados en catalizadores HDL y Sep con 2% de aglomerante y sinterizados (calcinados) a 600°C.

15 Para la fabricación de los monolitos se parte de los catalizadores pulverulentos HDL y Sep preparados en los Ejemplos 1 y 2, respectivamente. Como aglomerante se han seleccionado dos tipos de resinas, una resina fenólica de la familia de las novolacas (fabricante "Georgia Pacific") y una resina celulósica, en concreto la metil-2-hidroxiethylcelulosa (Aldrich 435015). Para la preparación de los monolitos de HDL o
 20 Sep se parte de una relación de aglomerante:catalizador 2:98 en peso lo que significa que para conformar 10 g de catalizador son necesarios 204 mg de aglomerante. Previo al mezclado, los catalizadores se someten a una etapa de secado en estufa a 110°C durante 12 horas. Una vez secados, se mezclan de forma homogénea con el aglomerante en las proporciones anteriormente citadas mediante un molino de bolas
 25 durante 20 minutos. Una vez se consigue la mezcla homogénea de todos los materiales se procede a introducir la misma en la cavidad de un molde de acero apto para el termoconformado a altas presiones y moderadas temperaturas con el fin de llevar a cabo la obtención de los "cuerpos verdes". La compactación del material se realiza en una prensa hidráulica de platos calientes "Liquidpes" por la aplicación de
 30 una fuerza de cierre sobre el molde y bajo un programa de calentamiento que se detallan a continuación:

Etapa 1	
Fuerza de cierre	3000Kgf
Presión compactación equivalente	300 MPa
Temperatura inicial - T1	ambiente

Temperatura final- T2	100°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T2	15 (min)
Etapa 2	
Fuerza de cierre	1000Kgf
Presión compactación equivalente	100 MPa
Temperatura inicial - T3	100°C
Temperatura final - T4	165°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T4	40 min

Una vez ha concluido el proceso de termocompresión del material se extraen los cuerpos verdes del molde y se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ puro (99,999%) con el fin de descomponer el aglomerante del seno de los materiales. El tratamiento térmico consta de un calentamiento en varias etapas, las cuales se llevan a cabo en modo isoterma (temperatura constante) y no isoterma (bajo un incremento de temperaturas). El caudal de N₂ empleado para hacer la pirólisis es aproximadamente de 50 ml/min por cada gramo de material de cuerpo verde a pirolizar. Las etapas de calentamiento de las que consta la pirólisis de los cuerpos verdes se muestran a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 350°C
2 (isoterma)	3h	350°C
3 (no isoterma)	2°C/min	350- 600°C
4 (isoterma)	3 h	600°C

Una vez concluida la etapa de pirólisis de los cuerpos verdes se procede a la etapa de calcinación de los cuerpos marrones obtenidos con el fin de conseguir los catalizadores monolíticos puros. Para ello, se someten los cuerpos marrones a un calentamiento en atmósfera de O₂ (calcinación). El caudal de oxígeno empleado en la etapa de calcinación es de 40 ml/min por cada gramo de monolito. El proceso de calcinación de los monolitos consta de diferentes etapas (isotermas y no isotermas) y las condiciones empleadas son las que se citan a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 600°C
2 (isoterma)	5h	600°C

Los monolitos de los catalizadores obtenidos tras el proceso de calcinación presentan una elevada resistencia mecánica, alta densidad, alta pureza y no presentan fisuras. De esta manera se obtuvieron las muestras que se nombran a continuación:

- 5 1) 2.Res.Cel.HDL.600. Monolito de HDL con 2% de resina celulósica calcinado a 600°C.
- 2) 2.Res.Cel.Sep.600.Monolito de Sepiolita con 2% de resina celulósica calcinado a 600°C.
- 3) 2.Res.Fen.HDL.600.Monolito de HDL con 2% de resina fenólica calcinado a 600°C.
- 10 4) 2.Res.Fen.Sep.600.Monolito de Sepiolita con 2% de resina fenólica calcinado a 600°C.

Ejemplo 4:

En este ejemplo se describe la fabricación de sistemas monolíticos basados en catalizadores HDL y Sep con 2% de aglomerante y sinterizados a 1300°C.

Para la preparación de los monolitos se parte de los catalizadores pulverulentos de HDL y Sep preparados en los Ejemplos 1 y 2, respectivamente. Como aglomerante se han seleccionado dos tipos de resina, una resina fenólica de la familia de las novolacas (fabricante "Georgia Pacific") y una resina celulósica, en concreto la metil-2-hidroxiethylcelulosa (Aldrich 435015). Para la preparación de los monolitos de HDL o Sepiolita se parte de una relación de aglomerante:catalizador 2:98 en peso lo que significa que para conformar 10 g de catalizador son necesarios 204 mg de aglomerante. Previo al mezclado, los catalizadores se someten a una etapa de secado en estufa a 110°C durante 12 horas. Una vez secados, se mezclan de forma homogénea con el aglomerante en las proporciones anteriormente citadas mediante un molino de bolas durante 20 minutos. Una vez se consigue la mezcla homogénea de todos los materiales se procede a la carga del molde de termocompresión para llevar a cabo la obtención de los "cuerpos verdes". El termoconformado del material se realiza en una prensa hidráulica de platos calientes "Liquidpes" por la aplicación de una fuerza de cierre sobre el molde y bajo un programa de calentamiento que se detallan a continuación:

Etapa 1	
Fuerza de cierre	3000 Kgf
Presión compactación equivalente	300 MPa

Temperatura inicial - T1	ambiente
Temperatura final - T2	100°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T2	15 (min)
Etapa 2	
Fuerza de cierre	1000 Kgf
Presión compactación equivalente	100 MPa
Temperatura inicial - T3	100°C
Temperatura final - T4	165°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T4	40 min

Una vez ha concluido el proceso de termoconformado del material se extraen los cuerpos verdes del molde y se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ puro (99,999%) con el fin de descomponer el aglomerante del seno de los materiales. El tratamiento térmico consta de un calentamiento en varias etapas, las cuales se llevan a cabo en modo isoterma (temperatura constante) y no isoterma (bajo un incremento de temperaturas). El caudal de N₂ empleado para hacer la pirólisis es aproximadamente de 50 ml/min por cada gramo de material de cuerpo verde a pirolizar. Las etapas de calentamiento de las que consta la pirólisis de los cuerpos verdes se muestran a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 350°C
2 (isoterma)	3h	350°C
3 (no isoterma)	2°C/min	350 - 550°C
4 (isoterma)	3 h	550°C
5 (no isoterma)	2°C/min	550 - 900°C
6 (isoterma)	5min	900°C

Una vez concluida la etapa de pirólisis de los cuerpos verdes se procede a la etapa de calcinación de los cuerpos marrones obtenidos con el fin de conseguir los catalizadores monolíticos puros. Para ello, se someten los cuerpos marrones a un calentamiento en atmósfera de O₂ (calcinación). El caudal de oxígeno empleado en la etapa de calcinación es de 40 ml/min por cada gramo de monolito. El proceso de calcinación de los monolitos consta de diferentes etapas (isotermas y no isotermas) y las condiciones empleadas son las que se citan a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 600°C

2 (isoterma)	3 h	600°C
3 (no isoterma)	2°C/min	600 – 1300°C
4 (isoterma)	5 h	1300°C

Los monolitos de los catalizadores obtenidos tras el proceso de calcinación presentan una elevada resistencia mecánica, alta densidad, alta pureza y no presentan fisuras. De esta manera se obtuvieron las muestras que se nombran a continuación:

- 5 1) 2.Res.Cel.HDL.1300.Monolito de HDL con 2% de resina celulósica calcinado a 1300°C.
- 2) 2.Res.Cel.Sep.1300.Monolito de Sepiolita con 2% de resina celulósica calcinado a 1300°C.
- 3) 2.Res.Fen.HDL.1300.Monolito de HDL con 2% de resina fenólica calcinado a
10 1300°C.
- 4) 2.Res.Fen.Sep.1300.Monolito de Sepiolita con 2% de resina fenólica calcinado a 1300°C.

Ejemplo 5:

- 15 En este ejemplo describe la fabricación de sistemas monolíticos basados en catalizadores HDL y Sep con 5% de aglomerante y sinterizados a 600°C.

Para la preparación de los monolitos se parte de catalizador HDL o catalizador de Sepiolita natural. Como aglomerante se han seleccionado dos tipos de resina, una
20 resina fenólica de la familia de las novolacas (fabricante "Georgia Pacific") y una resina celulósica, en concreto la metil-2-hidroxietilcelulosa (Aldrich 435015). Para la preparación de los monolitos de HDL o Sepiolita se parte de una relación de aglomerante:catalizador 5:95 en peso lo que significa que para conformar 10 g de catalizador son necesarios 526 mg de aglomerante. Previo al mezclado, los
25 catalizadores se someten a una etapa de secado en estufa a 110°C durante 12 horas. Una vez secados, se mezclan de forma homogénea con el aglomerante en las proporciones anteriormente citadas mediante un molino de bolas durante 20 minutos. Una vez se consigue la mezcla homogénea de todos los materiales se procede a la carga del molde de termocompresión para llevar a cabo la obtención de los "cuerpos
30 verdes". El termoconformado del material se realiza en una prensa hidráulica de platos calientes "Liquidpes" por la aplicación de una fuerza de cierre sobre el molde y bajo un programa de calentamiento que se detallan a continuación:

Etapa 1	
Fuerza de cierre	3000 Kgf
Presión compactación equivalente	300 MPa
Temperatura inicial - T1	ambiente
Temperatura final - T2	100 °C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T2	15 (min)
Etapa 2	
Fuerza de cierre	1000 Kgf
Presión compactación equivalente	100 MPa
Temperatura inicial - T3	100°C
Temperatura final - T4	165°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T4	40 min

Una vez ha concluido el proceso de termoconformado del material se extraen los cuerpos verdes del molde y se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ puro (99,999%) con el fin de descomponer el aglomerante del seno de los materiales. El tratamiento térmico consta de un calentamiento en varias etapas, las cuales se llevan a cabo en modo isoterma (temperatura constante) y no isoterma (bajo un incremento de temperaturas). El caudal de N₂ empleado para hacer la pirólisis es aproximadamente de 50 ml/min por cada gramo de material de cuerpo verde a pirolizar. Las etapas de calentamiento de las que consta la pirólisis de los cuerpos verdes se muestran a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 350°C
2 (isoterma)	3h	350°C
3 (no isoterma)	2 °C/min	350 - 600°C
4 (isoterma)	3 h	600°C

Una vez concluida la etapa de pirólisis de los cuerpos verdes se procede a la etapa de calcinación de los cuerpos marrones obtenidos con el fin de conseguir los catalizadores monolíticos puros. Para ello, se someten los cuerpos marrones a un calentamiento en atmósfera de O₂ (calcinación). El caudal de oxígeno empleado en la etapa de calcinación es de 40 ml/min por cada gramo de monolito. El proceso de calcinación de los monolitos consta de diferentes etapas (isotermas y no isotermas) y las condiciones empleadas son las que se citan a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 600°C
2 (isoterma)	5 h	600°C

Los monolitos de los catalizadores obtenidos tras el proceso de calcinación presentan una elevada resistencia mecánica, alta densidad, alta pureza y no presentan fisuras.

5 De esta manera se obtuvieron las muestras que se nombran a continuación:

1) 5.Res.Cel.HDL.600.Monolito de HDL con 5% de resina celulósica calcinado a 600°C.

2) 5.Res.Cel.Sep.600.Monolito de Sepiolita con 5% de resina celulósica calcinado a 600°C.

10 3) 5.Res.Fen.HDL.600.Monolito de HDL con 5% de resina fenólica calcinado a 600°C.

4) 5.Res.Fen.Sep.600.Monolito de Sepiolita con 5% de resina fenólica calcinado a 600°C.

15 **Ejemplo 6:**

En este ejemplo describe la fabricación de sistemas monolíticos basados en catalizadores HDL y Sep con 5% de aglomerante y sinterizados a 1300°C.

Para la preparación de los monolitos se parte de catalizador HDL o catalizador de
 20 Sepiolita natural. Como aglomerante se han seleccionado dos tipos de resina, una resina fenólica de la familia de las novolacas (fabricante "Georgia Pacific") y una resina celulósica, en concreto la metil-2-hidroxietilcelulosa (Aldrich 435015). Para la preparación de los monolitos de HDL o Sepiolita se parte de una relación de aglomerante:catalizador 5:95 en peso lo que significa que para conformar 10 g de
 25 catalizador son necesarios 526 mg de aglomerante. Previo al mezclado, los catalizadores se someten a una etapa de secado en estufa a 110°C durante 12 horas. Una vez secados, se mezclan de forma homogénea con el aglomerante en las proporciones anteriormente citadas mediante un molino de bolas durante 20 minutos. Una vez se consigue la mezcla homogénea de todos los materiales se procede a la
 30 carga del molde de termocompresión para llevar a cabo la obtención de los "cuerpos verdes". El termoconformado del material se realiza en una prensa hidráulica de platos calientes "Liquidpes" por la aplicación de una fuerza de cierre sobre el molde y bajo un programa de calentamiento que se detallan a continuación:

Etapa 1	
Fuerza de cierre	3000 Kgf
Presión compactación equivalente	300 MPa
Temperatura inicial - T1	ambiente
Temperatura final - T2	100 °C
Velocidad calentamiento	5 °C/min
Tiempo de permanencia en T2	15 (min)
Etapa 2	
Fuerza de cierre	1000 Kgf
Presión compactación equivalente	100 MPa
Temperatura inicial - T3	100°C
Temperatura final - T4	165°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T4	40 min

Una vez ha concluido el proceso de termoconformado del material se extraen los cuerpos verdes del molde y se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ puro (99,999%) con el fin de descomponer el aglomerante del seno de los materiales. El tratamiento térmico consta de un calentamiento en varias etapas, las cuales se llevan a cabo en modo isoterma (temperatura constante) y no isoterma (bajo un incremento de temperaturas). El caudal de N₂ empleado para hacer la pirólisis es aproximadamente de 50 ml/min por cada gramo de material de cuerpo verde a pirolizar. Las etapas de calentamiento de las que consta la pirólisis de los cuerpos verdes se muestran a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 350°C
2 (isoterma)	3h	350°C
3 (no isoterma)	2°C/min	350 - 550°C
4 (isoterma)	3 h	550°C
5 (no isoterma)	2°C/min	550 - 900°C
6 (isoterma)	5min	900°C

Una vez concluida la etapa de pirólisis de los cuerpos verdes se procede a la etapa de calcinación de los cuerpos marrones obtenidos con el fin de conseguir los catalizadores monolíticos puros. Para ello, se someten los cuerpos marrones a un calentamiento en atmósfera de O₂ (calcinación). El caudal de oxígeno empleado en la etapa de calcinación es de 40 ml/min por cada gramo de monolito. El proceso de calcinación de los monolitos consta de diferentes etapas (isotermas y no isotermas) y las condiciones empleadas son las que se citan a continuación:

20

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 600°C
2 (isoterma)	3 h	600°C
3 (no isoterma)	2°C/min	600 – 1300°C
4 (isoterma)	5 h	1300°C

Los monolitos de los catalizadores obtenidos tras el proceso de calcinación presentan una elevada resistencia mecánica, alta densidad, alta pureza y no presentan fisuras.

5 De esta manera se obtuvieron las muestras que se nombran a continuación:

1) 5.Res.Cel.HDL.1300.Monolito de HDL con 5% de resina celulósica calcinado a 1300°C.

2) 5.Res.Cel.Sep.1300.Monolito de Sepiolita con 5% de resina celulósica calcinado a 1300°C.

10 3) 5.Res.Fen.HDL.1300.Monolito de HDL con 5% de resina fenólica calcinado a 1300°C.

4) 5.Res.Fen.Sep.1300.Monolito de Sepiolita con 5% de resina fenólica calcinado a 1300°C.

15 **Ejemplo 7:**

En este ejemplo describe la fabricación de sistemas monolíticos basados en catalizadores HDL y Sep con 10% de aglomerante y sinterizados a 600°C.

20 Para la preparación de los monolitos se parte de catalizador HDL o catalizador de Sepiolita natural. Como aglomerante se han seleccionado dos tipos de resina, una resina fenólica de la familia de las novolacas (fabricante "Georgia Pacific") y una resina celulósica, en concreto la metil-2-hidroxietilcelulosa (Aldrich 435015). Para la preparación de los monolitos de HDL o Sepiolita se parte de una relación de

25 aglomerante:catalizador 10:90 en peso lo que significa que para conformar 10 g de catalizador son necesarios 1,11 g de aglomerante. Previo al mezclado, los catalizadores se someten a una etapa de secado en estufa a 110°C durante 12 horas. Una vez secados, se mezclan de forma homogénea con el aglomerante en las proporciones anteriormente citadas mediante un molino de bolas durante 20 minutos.

30 Una vez se consigue la mezcla homogénea de todos los materiales se procede a la carga del molde de termocompresión para llevar a cabo la obtención de los "cuerpos verdes". El termoconformado del material se realiza en una prensa hidráulica de platos calientes "Liquidpes" por la aplicación de una fuerza de cierre sobre el molde y bajo un

programa de calentamiento que se detallan a continuación:

Etapa 1	
Fuerza de cierre	3000 Kgf
Presión compactación equivalente	300 MPa
Temperatura inicial - T1	ambiente
Temperatura final - T2	100°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T2	15 (min)
Etapa 2	
Fuerza de cierre	1000 Kgf
Presión compactación equivalente	100 MPa
Temperatura inicial - T3	100°C
Temperatura final - T4	165°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T4	40 min

Una vez ha concluido el proceso de termoconformado del material se extraen los cuerpos verdes del molde y se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ puro (99,999%) con el fin de descomponer el aglomerante del seno de los materiales. El tratamiento térmico consta de un calentamiento en varias etapas, las cuales se llevan a cabo en modo isoterma (temperatura constante) y no isoterma (bajo un incremento de temperaturas). El caudal de N₂ empleado para hacer la pirólisis es aproximadamente de 50 ml/min por cada gramo de material de cuerpo verde a pirolizar. Las etapas de calentamiento de las que consta la pirólisis de los cuerpos verdes se muestran a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 350°C
2 (isoterma)	3h	350°C
3 (no isoterma)	2°C/min	350 - 600°C
4 (isoterma)	3 h	600°C

Una vez concluida la etapa de pirólisis de los cuerpos verdes se procede a la etapa de calcinación de los cuerpos marrones obtenidos con el fin de conseguir los catalizadores monolíticos puros. Para ello, se someten los cuerpos marrones a un calentamiento en atmósfera de O₂ (calcinación). El caudal de oxígeno empleado en la etapa de calcinación es de 40 ml/min por cada gramo de monolito. El proceso de calcinación de los monolitos consta de diferentes etapas (isotermas y no isotermas) y las condiciones empleadas son las que se citan a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 600°C
2 (isoterma)	5 h	600°C

Los monolitos de los catalizadores obtenidos tras el proceso de calcinación presentan una elevada resistencia mecánica, alta densidad, alta pureza y no presentan fisuras.

5 De esta manera se obtuvieron las muestras que se nombran a continuación:

1) 10.Res.Cel.HDL.600.Monolito de HDL con 10% de resina celulósica calcinado a 600°C.

2) 10.Res.Cel.Sep.600.Monolito de Sepiolita con 10% de resina celulósica calcinado a 600 °C.

10 3) 10.Res.Fen.HDL.600.Monolito de HDL con 10% de resina fenólica calcinado a 600°C.

4) 10.Res.Fen.Sep.600.Monolito de Sepiolita con 10% de resina fenólica calcinado a 600°C.

15 **Ejemplo 8:**

En este ejemplo describe la fabricación de sistemas monolíticos basados en catalizadores HDL y Sep con 10% de aglomerante y sinterizados a 1300°C.

Para la preparación de los monolitos se parte de catalizador HDL o catalizador de
 20 Sepiolita natural. Como aglomerante se han seleccionado dos tipos de resina, una resina fenólica de la familia de las novolacas (fabricante "Georgia Pacific") y una resina celulósica, en concreto la metil-2-hidroxietilcelulosa (Aldrich 435015). Para la preparación de los monolitos de HDL o Sepiolita se parte de una relación de aglomerante:catalizador 10:90 en peso lo que significa que para conformar 10 g de
 25 catalizador son necesarios 1.11 g de aglomerante. Previo al mezclado, los catalizadores se someten a una etapa de secado en estufa a 110°C durante 12 horas. Una vez secados, se mezclan de forma homogénea con el aglomerante en las proporciones anteriormente citadas mediante un molino de bolas durante 20 minutos. Una vez se consigue la mezcla homogénea de todos los materiales se procede a la
 30 carga del molde de termocompresión para llevar a cabo la obtención de los "cuerpos verdes". El termoconformado del material se realiza en una prensa hidráulica de platos calientes "Liquidpes" por la aplicación de una fuerza de cierre sobre el molde y bajo un programa de calentamiento que se detallan a continuación:

Etapas 1	
Fuerza de cierre	3000 Kgf
Presión compactación equivalente	300 MPa
Temperatura inicial - T1	ambiente
Temperatura final - T2	100°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T2	15 (min)
Etapas 2	
Fuerza de cierre	1000 Kgf
Presión compactación equivalente	100 MPa
Temperatura inicial - T3	100°C
Temperatura final - T4	165°C
Velocidad calentamiento	5°C/min
Tiempo de permanencia en T4	40 min

Una vez ha concluido el proceso de termoconformado del material se extraen los cuerpos verdes del molde y se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ puro (99,999%) con el fin de descomponer el aglomerante del seno de los materiales. El tratamiento térmico consta de un calentamiento en varias etapas, las cuales se llevan a cabo en modo isoterma (temperatura constante) y no isoterma (bajo un incremento de temperaturas). El caudal de N₂ empleado para hacer la pirólisis es aproximadamente de 50 ml/min por cada gramo de material de cuerpo verde a pirolizar. Las etapas de calentamiento de las que consta la pirólisis de los cuerpos verdes se muestran a continuación:

Etapas	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 350°C
2 (isoterma)	3h	350°C
3 (no isoterma)	2°C/min	350 - 550°C
4 (isoterma)	3 h	550°C
5 (no isoterma)	2°C/min	550 - 900°C
6 (isoterma)	5min	900°C

Una vez concluida la etapa de pirólisis de los cuerpos verdes se procede a la etapa de calcinación de los cuerpos marrones obtenidos con el fin de conseguir los catalizadores monolíticos puros. Para ello, se someten los cuerpos marrones a un calentamiento en atmósfera de O₂ (calcinación). El caudal de oxígeno empleado en la etapa de calcinación es de 40 ml/min por cada gramo de monolito. El proceso de calcinación de los monolitos consta de diferentes etapas (isotermas y no isotermas) y las condiciones empleadas son las que se citan a continuación:

Etapa	Velocidad calentamiento / tiempo calentamiento	Intervalo de temperatura / Temperatura calentamiento
1 (no isoterma)	2°C/min	T ambiente - 600°C
2 (isoterma)	3 h	600°C
3 (no isoterma)	2°C/min	600 – 1300°C
4 (isoterma)	5 h	1300°C

Los monolitos de los catalizadores obtenidos tras el proceso de calcinación presentan una elevada resistencia mecánica, alta densidad, alta pureza y no presentan fisuras.

5 De esta manera se obtuvieron las muestras que se nombran a continuación:

1) 10.Res.Cel.HDL.1300.Monolito de HDL con 10% de resina celulósica calcinado a 1300°C.

2) 10.Res.Cel.Sep.1300.Monolito de Sepiolita con 10% de resina celulósica calcinado a 1300°C.

10 3) 10.Res.Fen.HDL.1300.Monolito de HDL con 10% de resina fenólica calcinado a 1300°C.

4) 10.Res.Fen.Sep.1300.Monolito de Sepiolita con 10% de resina fenólica calcinado a 1300°C.

15 **Reformado de etanol con vapor de agua**

Ejemplo 9:

En este ejemplo se describe el estudio de sistemas monolíticos basados en catalizadores de HDL y Sep, fabricados con resina de naturaleza celulósica como aglomerante, en el reformado de etanol con vapor de agua. Los resultados obtenidos se comparan con los de sus correspondientes catalizadores sin conformar, en estado pulverulento. Se presentan los resultados obtenidos con los siguientes catalizadores:

1) HDL. Catalizador basado en HDL sin conformar y calcinado a 600°C.

25 2) Sep. Catalizador basado en sepiolita sin conformar y calcinado a 600°C.

3) 2.Res.Cel.HDL.600. Monolito de HDL fabricado con 2% de resina celulósica y calcinado a 600°C.

4) 2.Res.Cel.Sep.600. Monolito de sepiolita preparado con 2% de resina celulósica y calcinado a 600°C.

30 5) 5.Res.Cel.HDL.600. Monolito de HDL preparado con 5% de resina celulósica y calcinado a 600°C.

- 6) 5.Res.Cel.Sep.600. Monolito de sepiolita preparado con 5% de resina celulósica y calcinado a 600°C.
- 7) 10.Res.Cel.HDL.600. Monolito de HDL preparado con 10% de resina celulósica y calcinado a 600°C.
- 5 8) 10.Res.Cel.Sep.600. Monolito de sepiolita preparado con 10% de resina celulósica y calcinado a 600°C.
- 9) 2.Res.Cel.HDL.1300. Monolito de HDL preparado con 2% de resina celulósica y calcinado a 1300°C.
- 10) 2.Res.Cel.Sep.1300. Monolito de sepiolita preparado con 2% de resina
10 celulósica y calcinado a 1300°C.
- 11) 5.Res.Cel.HDL.1300. Monolito de HDL preparado con 5% de resina celulósica y calcinado a 1300°C.
- 12) 5.Res.Cel.Sep.1300. Monolito de sepiolita preparado con 5% de resina celulósica y calcinado a 1300°C.
- 15 13) 10.Res.Cel.HDL.1300. Monolito de HDL preparado con 10% de resina celulósica y calcinado a 1300 °C.
- 14) 10.Res.Cel.Sep.1300. Monolito de sepiolita preparado con 10% de resina celulósica y calcinado a 1300 °C.

20 Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, relación Etanol/Agua de 13 (mol/mol), WHSV de 0.757 h^{-1} y en un rango de temperaturas comprendido entre 400 y 600°C.

Los resultados de actividad de los catalizadores, expresada como % de conversión
25 EtOH en función de la temperatura de reacción, se muestran en las Figuras 1 y 2. Como se puede ver los catalizadores basados en HDL son los más activos. Entre todos los monolitos estudiados, los calcinados a 600°C presentan las mayores actividades, con valores de conversión de etanol por encima del 90%. Los monolitos calcinados a 1300°C son los menos activos. Esta menor actividad está relacionada
30 con las altas temperaturas a las que se han fabricado (1300°C), que favorecen la sinterización de las partículas metálicas de Co.

A temperaturas de reacción de 500°C y superiores el catalizador en estado
polverulento y el conformado y calcinado a 600°C presentan el mismo
35 comportamiento, lo que indica que el proceso de conformado utilizado en este ejemplo

preserva las excelentes propiedades catalíticas exhibidas por el catalizador en estado pulverulento.

5 Entre todos los monolitos estudiados en este ejemplo cabe destacar el 2.Res.Cel.HDL.600, cuya actividad es superior a la de los catalizadores sepiolíticos y muy similar a la de su correspondiente catalizador sin conformar, en estado pulverulento.

10 En cuanto a la distribución de los productos de reacción en las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados para los monolitos más activos, fabricados a 600°C, y sus correspondientes catalizadores en estado pulverulento. Como se puede ver el monolito que presenta mayores selectividades a H₂ es el 2.Res.Cel.HDL.600. Además, este monolito también presenta una baja producción de CO. Hay que señalar que estos resultados mejoran a los obtenidos por su catalizador de referencia, en estado
15 pulverulento (HDL), así como a los obtenidos con los catalizadores sepiolíticos. Por lo tanto, el catalizador basado en HDL fabricado con el 2% de resina celulósica y calcinado a 600°C sería un buen candidato para su aplicación industrial en la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de agua de etanol.

20 Ejemplo 10:

En este ejemplo se describe el estudio de sistemas monolíticos basados en catalizadores de HDL y Sep fabricados con resina de naturaleza fenólica como aglomerante, en el reformado de etanol con vapor de agua. Los resultados obtenidos
25 se comparan con los de sus correspondientes catalizadores sin conformar, en estado pulverulento. Se presentan los resultados obtenidos con los siguientes catalizadores:

- 1) HDL. Catalizador basado en HDL sin conformar y calcinado a 600°C.
- 2) Sep. Catalizador basado en sepiolita sin conformar y calcinado a 600°C.
- 30 3) 2.Res.Fen.HDL.600. Monolito de HDL con 2% de resina fenólica y calcinado a 600°C.
- 4) 2.Res.Fen.Sep.600. Monolito de Sepiolita con 2% de resina fenólica y calcinado a 600°C.
- 5) 5.Res.Fen.HDL.600. Monolito de HDL con 5% de resina fenólica y calcinado a
35 600°C.

- 6) 5.Res.Fen.Sep.600. Monolito de Sepiolita con 5% de resina fenólica y calcinado a 600°C.
- 7) 10.Res.Fen.HDL.600. Monolito de HDL con 10% de resina fenólica y calcinado a 600°C.
- 5 8) 10.Res.Fen.Sep.600. Monolito de Sepiolita con 10% de resina fenólica y calcinado a 600°C.
- 9) 2.Res.Fen.HDL.1300. Monolito de HDL con 2% de resina fenólica y calcinado a 1300°C.
- 10 10) 2.Res.Fen.Sep.1300. Monolito de Sepiolita con 2% de resina fenólica y calcinado a 1300°C.
- 11) 5.Res.Fen.HDL.1300. Monolito de HDL con 5% de resina fenólica y calcinado a 1300°C.
- 12) 5.Res.Fen.Sep.1300. Monolito de Sepiolita con 5% de resina fenólica y calcinado a 1300°C.
- 15 13) 10.Res.Fen.HDL.1300. Monolito de HDL con 10% de resina fenólica y calcinado a 1300°C.
- 14) 10.Res.Fen.Sep.1300. Monolito de Sepiolita con 10% de resina fenólica y calcinado a 1300°C.

20 Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, relación Etanol/Agua de 13 (mono/mol), WHSV de 0.757 h^{-1} y en un rango de temperaturas comprendido entre 400 y 600°C.

Los resultados de actividad y selectividad en función de la temperatura de reacción
25 utilizando esta serie de catalizadores se muestran en las Figuras 5, 6, 7 y 8.

En este ejemplo se puede ver que los catalizadores basados en HDL también son los más activos. Entre todos los monolitos de HDL, los calcinados a 600°C presentan las mayores actividades, con valores de conversión de etanol por encima del 95%.

30

De nuevo, los monolitos calcinados a 1300°C presentan menor actividad, lo que está relacionado con la elevada sinterización que sufren las partículas metálicas de Co a esta temperatura.

35 Los monolitos de HDL fabricados con el 2% y 5% de resina fenólica y los de sepiolita

fabricados con el 5% de resina fenólica y calcinados a 600°C presentan una elevada actividad, similar a la de su correspondiente catalizador en estado pulverulento, indicando que el proceso de conformado utilizando en este ejemplo preserva las excelentes propiedades exhibidas por el catalizador sin conformar.

5

Entre todos los monolitos estudiados en este ejemplo cabe destacar el 2.Res.Cel.HDL.600, 5.Res.Cel.HDL.600 y 5.Res.Fen.Sep.600, que convierten el 100% del etanol a bajas temperaturas (400°C). Además, cabe destacar la elevada actividad del monolito 2.Res.Fen.Sep.600 a bajas temperaturas (400°C), que incluso
10 llega a superar a la de su correspondiente catalizador sin conformar, en estado pulverulento.

En cuanto a la distribución de los productos de reacción en las Figuras 7 y 8 se muestran los resultados para los monolitos más activos fabricados a 600°C, junto a la
15 de sus correspondientes catalizadores en estado pulverulento. Como se puede ver el monolito que presenta las mayores selectividades a H₂, en todo el rango de temperaturas estudiado, es el 5.Res.Fen.HDL.600. Además este monolito también presenta una de las menores producciones de CO.

20 Por lo tanto, el catalizador basado en HDL fabricado en el 5% de resina fenólica y calcinado a 600°C sería un buen candidato para su aplicación industrial en la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de agua de etanol.

En cuanto a la distribución de productos de reacción solo se muestran los resultados
25 para los monolíticos más activos preparados a 600°C y sus correspondientes catalizadores de referencia, en estado pulverulento, debido a que son los presentan los mejores resultados. En la Figura 7 y 8 se puede ver que las producciones más altas de hidrógeno corresponden a los monolitos 5.Res.Fen.HDL.600 y el 5.Res.Fen.Sep.600. Además, el monolito 5.Res.Fen.HDL.600 presentan las menores
30 producciones de CO. Los resultados obtenidos con este último monolito incluso mejoran a los obtenidos con su correspondiente catalizador sin conformar, en estado pulverulento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de catalizadores monolíticos que se caracteriza por comprender las siguientes etapas:
 - 5 i) preparación de una mezcla homogénea de un catalizador con estructura laminar seleccionado entre un hidróxido doble laminar y sepiolita en estado pulverulento, y un aglomerante, donde el aglomerante es una resina fenólica o celulósica,
 - 10 ii) compactación de la mezcla obtenida en la etapa (i) por aplicación simultánea de presión igual o superior a 800 Kg/cm² y temperatura entre 80 y 200°C para obtener una pieza conformada,
 - iii) tratamiento de pirólisis de la pieza conformada en la etapa ii) en una atmósfera inerte, a una temperatura entre 400 y 1000 °C y un tiempo entre 1 y 6 horas., de manera que se obtiene una pieza pirolizada,
 - 15 iv) calcinación de la pieza pirolizada obtenida en la etapa iii) mediante un tratamiento térmico en una atmósfera reactiva que comprende O₂ a una temperatura de entre 450-1500°C.

2. Procedimiento, según reivindicación 1, donde el hidróxido doble laminar en estado pulverulento comprende un catión divalente (M²⁺) y aluminio (Al³⁺) con relaciones M²⁺/(Al³⁺+M²⁺) comprendidas entre 0,20 y 0,33, donde el catión divalente se selecciona de entre Mg²⁺, Ca²⁺ y Zn²⁺.

3. Procedimiento según reivindicación 2 donde el catalizador basado en un hidróxido doble laminar en estado pulverulento comprende, además, uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos VIII B, IB, VIB y, Nb, Ti, Zr, Mn, Re, Ga y Sn en porcentajes en peso de entre el 0,5% y 30% con respecto al peso total del catalizador sintetizado en estado pulverulento.

- 30 4. Procedimiento según reivindicación 3 donde el catalizador basado en un hidróxido doble laminar en estado pulverulento comprende, además, uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos IA, IIA y Ce y La en porcentajes en peso de entre el 0,1% y 10% con respecto al peso total del catalizador sintetizado en estado pulverulento.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2-4 donde, previamente a la etapa (i) de preparación de una mezcla, se lleva a cabo la síntesis del catalizador basado en un hidróxido doble laminar en estado pulverulento que comprende:
- 5 a) la preparación de una disolución ácida del catión metálico M^{2+} y de Al^{3+} , de manera que la relación $M^{2+}/(Al^{3+}+M^{2+})$ esté comprendida entre 0,20 y 0,33 y una disolución básica formada por la cantidad necesaria de $NaNO_3$ y $NaOH$ o $NaCO_3$ y $NaOH$ para lograr la precipitación de los metales M^{2+} y Al^{3+}
 - 10 b) mezcla de dichas disoluciones ácida y básica preparadas en la etapa anterior para formar un gel,
 - c) mantenimiento del gel formado en la etapa anterior a temperaturas entre 40 y 75°C durante un tiempo entre 10 y 20 h,
 - d) filtrado, lavado y secado del gel obtenido en la etapa c) a una temperatura entre 50 y 100°C, seguido del calcinado del mismo a una temperatura entre 350 y 750°C.
- 15 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (i) comprende la mezcla de un catalizador basado en un hidróxido doble laminar con una resina celulósica.
- 20 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (i) comprende la mezcla de un catalizador basado en un hidróxido doble laminar con una resina fenólica.
8. Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador basado en sepiolita en estado pulverulento comprende, además de sepiolita, uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos VIII B, IB, VIB y Nb, Ti, Zr, Mn, Re, Ga y Sn en porcentajes en peso de entre el 0,5% y 30% con respecto al peso total del catalizador sintetizado en estado pulverulento.
- 25 9. Procedimiento según reivindicación 8 donde el catalizador basado en sepiolita en estado pulverulento comprende, además, uno o combinaciones de dos o más elementos de los grupos IA, IIA y Ce y La en porcentajes en peso de entre el 0,1% y 10% con respecto al peso total del catalizador sintetizado en estado pulverulento.

35

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 8-9, caracterizado porque la etapa (i) comprende la mezcla de un catalizador basado en sepiolita y con una resina fenólica.
- 5
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, 7-10 caracterizado porque en la etapa (i) se utiliza como aglomerante una resina fenólica con un punto de fusión inferior a 150°C y un contenido en volátiles inferior al 60 % en peso respecto de dicha resina.
- 10
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, 8-9 caracterizado porque en la etapa (i) se utiliza como aglomerante una resina celulósica con un punto de fusión inferior a 160°C y un contenido en volátiles superior al 90%.
- 15
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, 8-9, 12, caracterizado porque en la etapa (i) se utiliza como aglomerante una resina alquil-hidroxietilcelulósica.
- 20
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque, en la etapa (i), la relación entre las cantidades de catalizador en estado pulverulento y de aglomerante para preparar la mezcla está comprendida entre 85/15 y 99/1.
- 25
15. Procedimiento, según reivindicación 14, caracterizado porque, en la etapa (i), la relación entre las cantidades de catalizador en estado pulverulento y de aglomerante es 95/5.
- 30
16. Procedimiento, según reivindicación 14, caracterizado porque, en la etapa (i), la relación entre las cantidades de catalizador en estado pulverulento y de aglomerante es 98/2.
- 35
17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión aplicada en la etapa (ii) es de al menos 1000 Kg/cm² y/o la temperatura está entre 100 y 165°C.

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en la etapa (ii), la mezcla se introduce en un molde de cavidad cilíndrica previamente a la aplicación de la presión de manera que la pieza conformada presenta una forma de geometría cilíndrica o de disco.
- 5
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la etapa (iii) de pirolisis se lleva a cabo a temperaturas entre 600 y 900°C.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la etapa (iii) de pirolisis se lleva a cabo en atmósfera inerte seleccionada de N₂, Argón, Helio y mezclas de los mismos.
- 10
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la etapa (iii) de pirolisis se lleva a cabo en atmósfera inerte de N₂.
- 15
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el tratamiento térmico de la etapa (iv) se lleva a cabo a una temperatura entre 600 y 1000°C.
- 20
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el tratamiento térmico de la etapa (iv) se lleva a cabo en atmósfera reactiva seleccionada entre aire, oxígeno puro y mezclas de O₂ y un gas inerte.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la atmósfera reactiva en la que se lleva a cabo el tratamiento térmico de la etapa (iv) es aire.
- 25
25. Catalizador monolítico obtenido por el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1-24.
- 30
26. Uso del catalizador monolítico según reivindicación 25 para catalizar la reacción de reformado de alcoholes (C₁-C₆) o hidrocarburos (C₁-C₁₀).
27. Uso, según reivindicación 26 para catalizar la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.
- 35

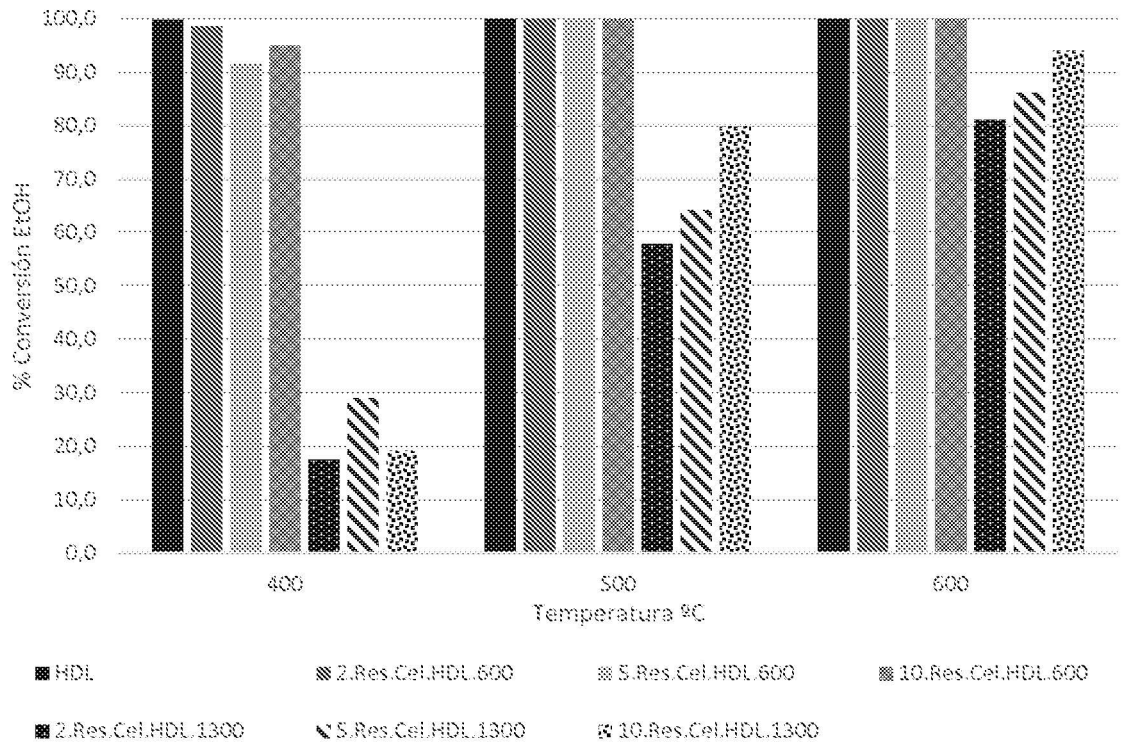


FIG. 1

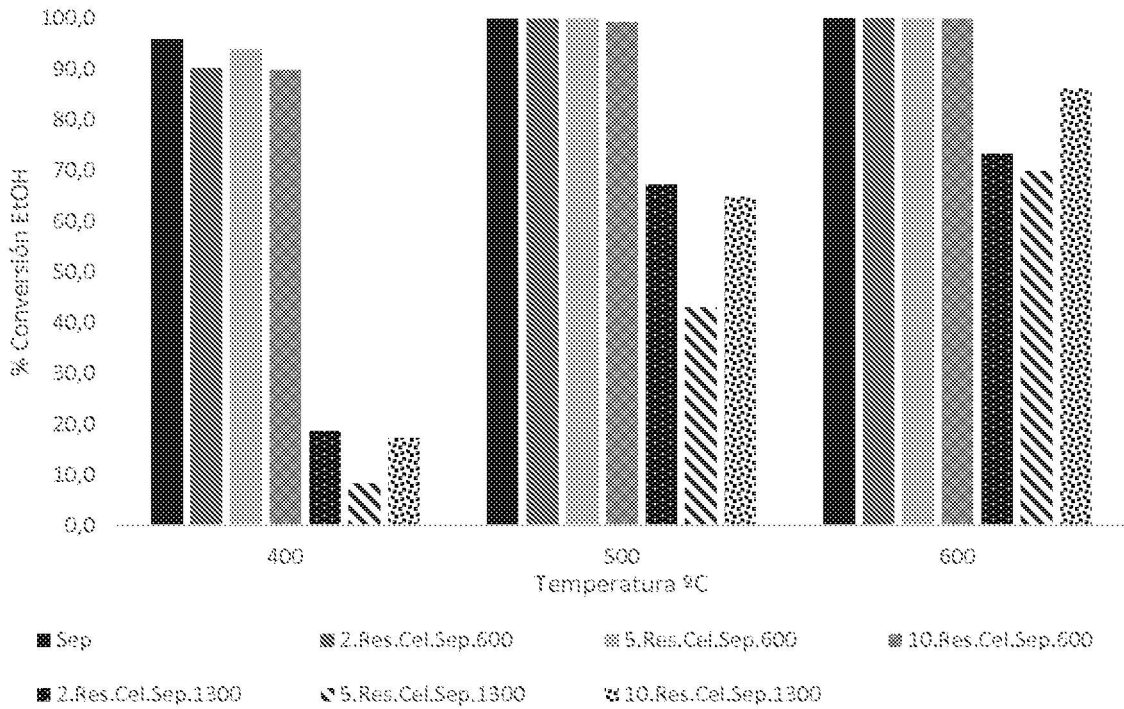


FIG.2

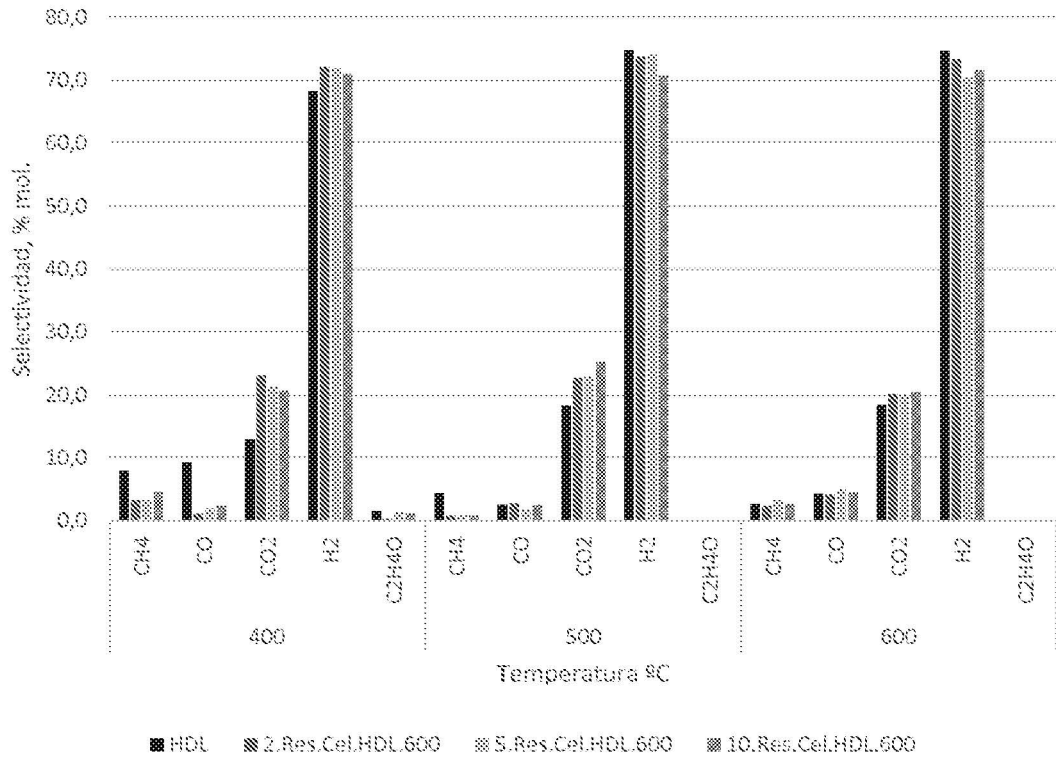


FIG.3

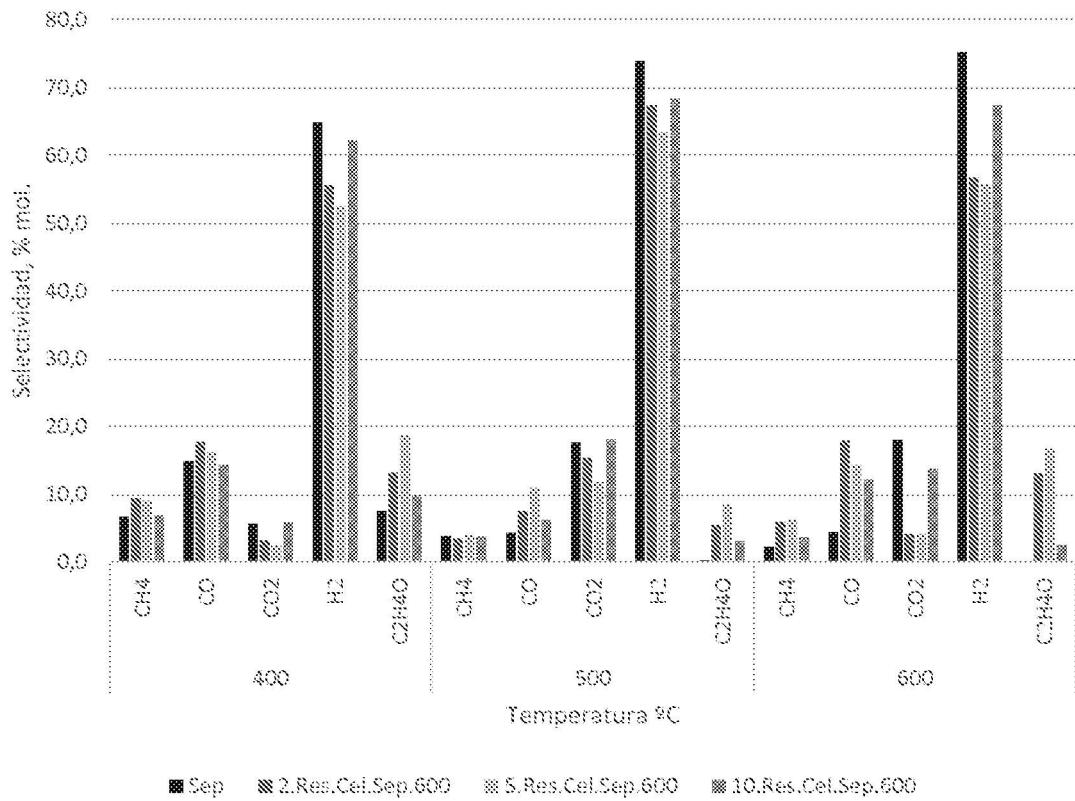


FIG.4

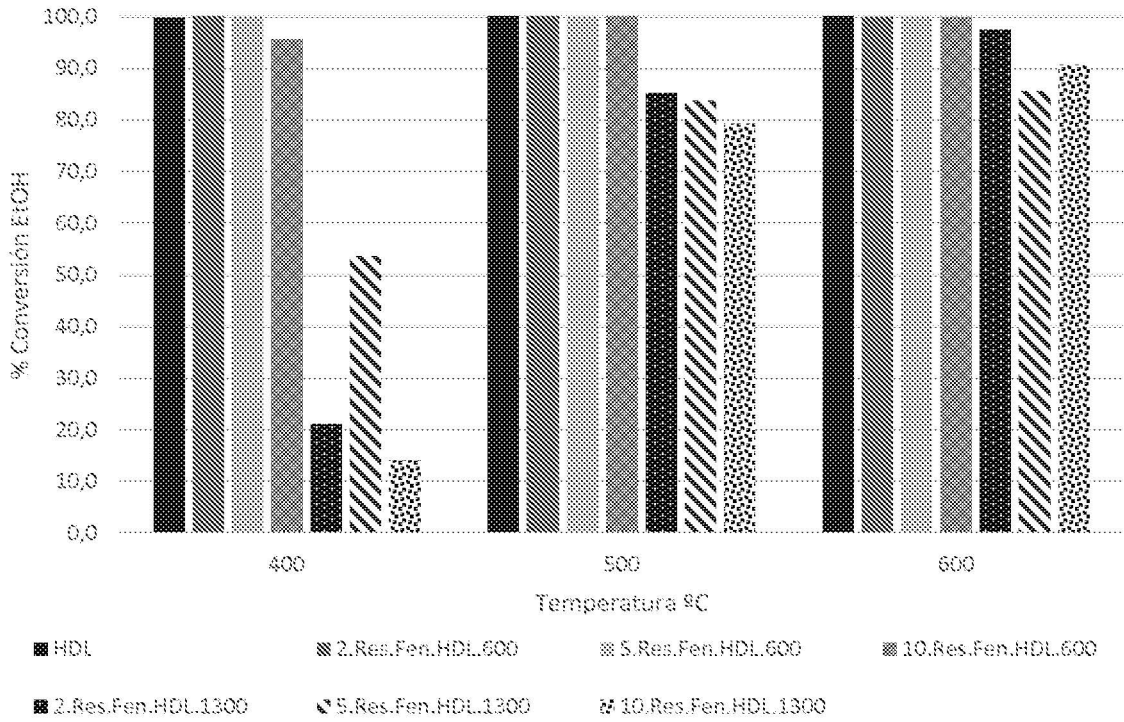


FIG.5

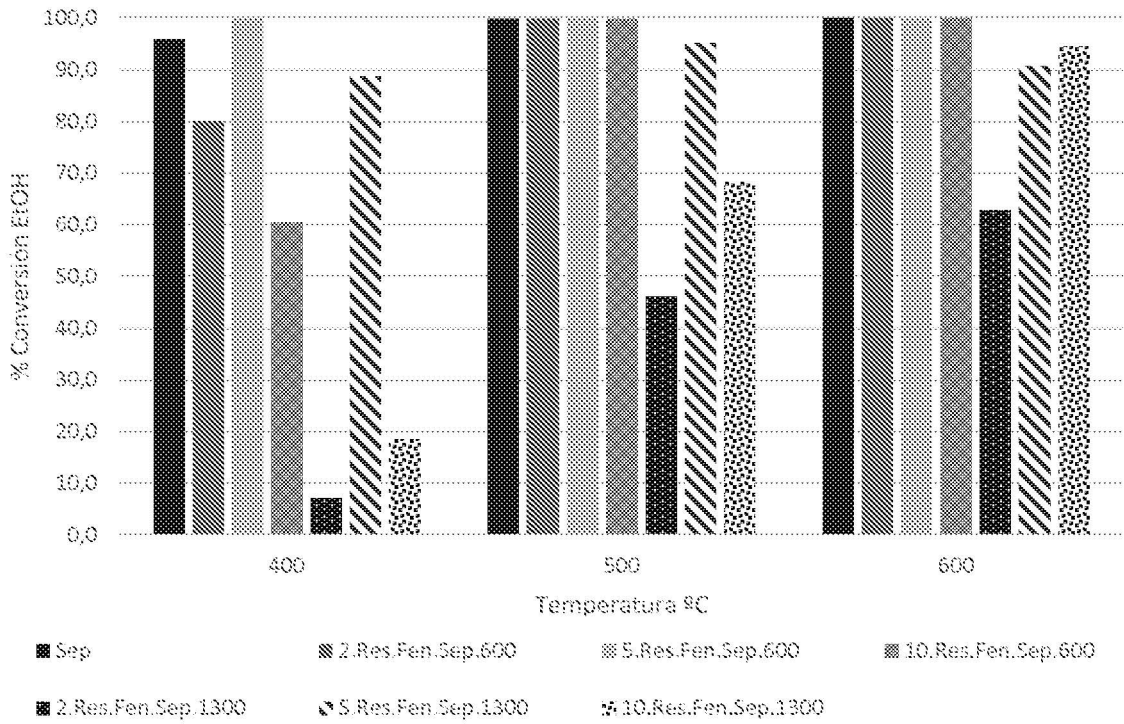


FIG.6

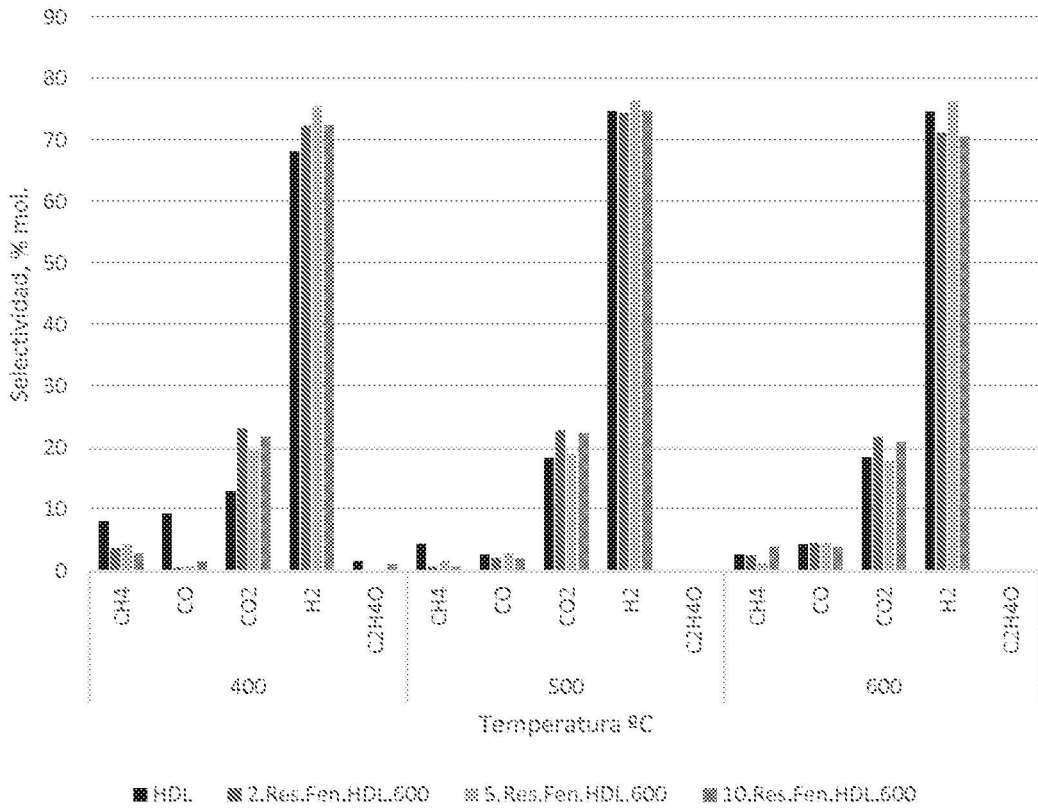


FIG.7

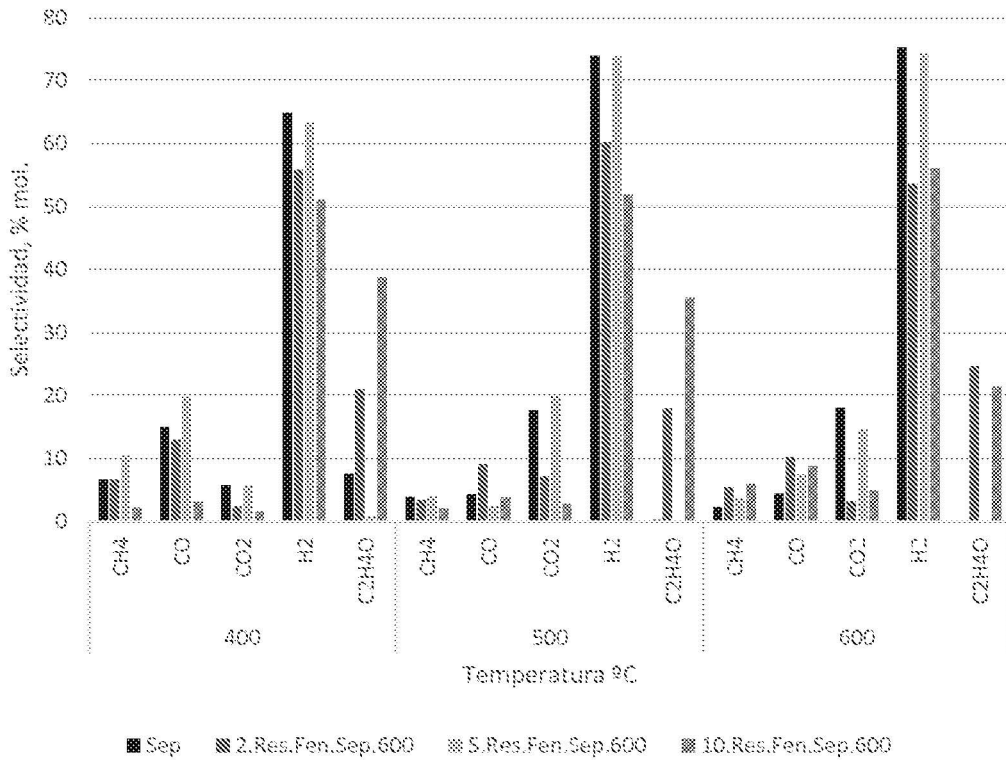


FIG.8



- 21 N.º solicitud: 201731077
22 Fecha de presentación de la solicitud: 06.09.2017
32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DA COSTA SERRA, J. F., Desarrollo de nuevos catalizadores de reformado de bioetanol para la producción sostenible de H ₂ . Tesis Doctoral, 02/05/2016 [en línea][recuperado el 06/11/2017]. Recuperado de Internet: <URL:https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/63232/-Da%20-%20Desarrollo%20de%20nuevos%20catalizadores%20de%20reformado%20de%20bioetanol%20para%20la%20producci%C3%B3n%20sostenible%20d....pdf?sequence=1>, <DOI: 10.4995/Thesis/10251/63232>. Apartados: 2.2.2; 2.2.4; 2.2.5; 4, 6 y 7.5.	25-27
A	US 2013116116 A1 (SCHWAB EKKEHARD et al.) 09/05/2013, Párrafos: [0015]-[0025],[0049], [0053], [0054], [0065], [0066], [0084]-[0088], [0119] y [0120].	1-27
A	US 2006110311 A1 (DIMASCIO FELICE) 25/05/2006, Párrafos [0029] y [0031].	1-27
A	AIJU. Preparación y caracterización de reactores monolíticos para aplicaciones energéticas y medioambientales. Resumen Ejecutivo del Proyecto, 22/12/2016 [en línea][recuperado el 06/11/2017]. Recuperado de Internet <URL: http://www.aju.info/files/documents/informe-de-difusion-promeece-monolitos-definitivo.pdf>. Página 3.	1-27
A	US 2007259770 A1 (HOFMANN LOTHAR et al.) 08/11/2007; Columna 3.	1-27
A	ES 2427715 A1 (ASOCIACION DE INVESTIGACION DE LA INDUSTRIA DEL JUGUETE) 31/10/2013, resumen; y figura 3.	1-27
A	EP 2606960 A1 (AIR LIQUIDE) 26/06/2013, resumen.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.11.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/16 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

C04B35/632 (2006.01)

C01B33/38 (2006.01)

B28B3/00 (2006.01)

C01B3/40 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C04B, C01B, B28B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP